(9) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PatentschriftDE 199 00 178 C 1



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(21) Aktenzeichen:

199 00 178.2-16

② Anmeldetag:

7. 1. 1999

43 Offenlegungstag:

45 Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: 25. 5. 2000

(5) Int. Cl.⁷:

F 24 C 15/10

B 29 C 45/14 // C08L 23/00,33/24, 33/00,67/00,75/04, 79/00

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

- (3) Patentinhaber: Schott Glas, 55122 Mainz, DE
- Wertreter: Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189 Wiesbaden

② Erfinder:

Henze, Inka, Dr.-Ing., 64293 Darmstadt, DE; Schultheis, Bernd, Dipl.-Ing., 55270 Schwabenheim, DE; Muskalla, Michael, Dipl.-Ing., 55128 Mainz, DE; Naß, Peter, Dr., 55120 Mainz, DE; Hahn, Gerhard, Dipl.-Ing., 55595 Allenfeld, DE; Daley, Howard C., Zeeland, Mich., US

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 196 15 371 A1 US 53 62 145 EP 04 49 347 A1 EP 01 73 907 A1

- Formkörper aus Sprödwerkstoff, eingefaßt in einem Kunststoffrahmen aus temperaturbeständigem, relaxierfähigem, thermoplastischem Material
- Die vorliegende Erfindung betrifft Formkörper aus Sprödwerkstoff, insbesondere aus Glas, Glaskeramik oder keramischen Werkstoffen mit geringer dynamischer Ausdehnung, der in einem Halterahmen aus Kunststoff eingefaßt ist, wobei der Kunststoff einen relaxationswirksamen Anteil eines thermoplastischen Elastomeren aufweist.

Die Formkörper zeichnen sich durch besonderes geringe Wölbspannungen aus, so daß die erfindungsgemäßen Formkörper besonderes bruchfest sind. Des weiteren können diese Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden.

Die Formkörper können insbesondere als Kochfläche eingesetzt werden.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Formkörper aus Sprödwerkstoff, insbesondere aus Glas, Glaskeramik oder keramischen Werkstoffen mit geringer dynamischer Ausdehnung, der in einem Halterahmen aus Kunststoff eingefaßt ist, Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper sowie deren Verwendung.

Plattenartige Formkörper aus Sprödwerkstoff, insbesondere Glas- oder Glaskeramikplatten, werden in vielen Bereiten der Industrie und der Haushalte eingesetzt. Typische Beispiele sind Glaskeramikkochfelder, Platten für Grillgeräte, Mikrowellentüren, Einlegeböden für Kühlschränke oder Abdeckplatten für Gefriertruhen.

Zum Schutz des Randbereiches der Formkörper sowie zur Erleichterung der Handhabung werden die Platten aus Sprödwerkstoff mit einem Halterahmen umgeben. Üblicherweise bestehen diese Halterahmen aus Stoffen, die gegenüber dem Sprödwerkstoff einen unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Die großen 20 Differenzen in den Wärmeausdehnungskoeffizienten führen insbesondere bei Anwendungen zu Problemen, bei denen der Formkörper stark schwankenden Temperaturen ausgesetzt ist, wie es z. B. bei einer Glaskeramikkochfläche der Fall ist. Des weiteren muß bei der Konstruktion des Formkörpers bedacht werden, daß trotz der unterschiedlichen Dehnung insbesondere bei Glaskermaikkochflächen eine dauerhaft dichte Verbindung zwischen Platte und Rahmen über die Nutzungsdauer gewährleistet sein muß.

Um Platten aus Glas, Glaskeramik oder anderen Sprödwerkstoffen in Rahmen aus Kunststoff oder Metall zu fixieren, können beispielsweise dauerelastische Kleber (z. B. Silikonkleber oder ähnliche) verwendet werden. Diese Kleber sind in der Lage, die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen unter Beibehaltung der Dichtheit auszugleichen. 35

Dieses Verfahren hat einige Nachteile. So benötigt der Kleber beispielsweise zur Härtung eine bestimmte Zeit. Falls die Platte direkt am Herstellungsort in den Rahmen eingefaßt wird, bedeutet dies sehr hohe Zykluszeiten.

Des weiteren sind sog. Trockenmontagemethoden bekannt, bei denen Glasplatten oder Glaskeramikplatten zwischen dauerelastischen Dichtlagen eingeklemmt werden.
Diese dauerelastischen Zwischenlagen sind zum einen erforderlich, damit bei mechanischer Beanspruchung kein direkter Kontakt zwischen dem Sprödwerkstoff und dem Rahmen auftreten kann, der zu einer Oberflächenverletzung und
damit zum Bruch führen würde. Zum anderen gleicht diese
Zwischenlage Planitätsunterschiede und Unterschiede in der
thermischen Ausdehnung aus. Nachteilig ist hierbei jedoch
der hohe Aufwand bei der Rahmen-Fertigung.

Aus der EP 0 449 347 A1 sind Spritzgußverfahren bekannt, bei denen Kunststoffe direkt um Glasscheiben gespritzt werden. Dabei wird die Glasscheibe in eine Form gelegt, in die anschließend geschmolzener Kunststoff mit hohem Druck gepreßt wird. Der plastisch fließende Kunststoff füllt dabei die Hohlräume der Form auf, wobei erreicht werden kann, daß der Kunststoffrahmen die Glasscheibe dichtend umschließt.

Dieses Verfahren ist einfach in der Durchführung und ermöglicht sehr geringe Zykluszeiten. Problematisch ist, daß 60 bei der vorgeschlagenen Anwendung Thermoplaste eingesetzt werden müssen, die hohe Festigkeit haben und zusätzlich bei Abkühlung relativ stark schrumpfen, so daß in der Glasscheibe relativ hohe Wölbspannungen induziert werden. Diese Formkörper sind infolge dieser Spannungen relativ empfindlich und können schon bei geringen Belastungen zu Bruch gehen.

Falls der Rahmen und die Platte stark unterschiedliche

Wärmeausdehnungen zeigen, werden diese Wölbspannungen nicht nur bei der Herstellung induziert, sondern auch wenn die Formkörper starken Temperaturschwankungen unterliegen. Dementsprechend sind derartige Verfahren nur für das Verbinden von Materialien geeignet, deren thermische Ausdehnungeskoeffizienten in der gleichen Größenordnung liegen.

Es kann zwar durch eine Vorspannung im Glas erreicht werden, daß dieses mechanisch wesentlich belastbarer wird und dementsprechend beim Auftreten von Wölbspannungen nicht sofort bricht. Diese Glassorten sind jedoch an sich teurer und aufwendiger in der Herstellung, so daß ein Großteil der durch die vereinfachte Herstellung des Kunststoffrahmens erzielten Vorteile durch den Zwang verloren geht, relativ teure Spezialglasarten einsetzen zu müssen.

In der US-PS 5,362,145 ist beispielsweise eine Anwendung beschrieben, mit der vorgespanntes Kalknatriumglas mit einem Polypropylenkunststoff umspritzt wird.

Verstärkt werden solche Wölbspannungen vor allem durch das Rahmendesign, das insbesondere senkrecht zur Plattenebene nicht symmetrisch sein muß. Als Folge des Schrumpfes kann dementsprechend beim Abkühlen eine zusätzliche Kraftkomponente in Richtung senkrecht zur Plattenebene entstehen, die zur Verwölbung führen können.

Des weiteren ist die Empfindlichkeit der Platten von deren Geometrie abhängig. Insbesondere bei dünnen Platten ist die Neigung zur Wölbung stärker ausgeprägt als bei relativ dicken Platten. Diese Größe ist jedoch einerseits vom Anwendungszweck abhängig und andererseits ist die Verwendung von dünnen Platten aus Gründen der Kosten- und Gewichtsersparnis, beispielsweise bei Abdeckplatten für Gefriertruhen, wünschenswert. Wenn die Seiten der Glasplatte unterschiedliche Oberflächenstrukturen aufweisen (Noppen, Bedruckungen usw.) wird dieses Verhalten stärker hervortreten, woraus zudem noch ein unterschiedliches Festigkeitsniveau resultiert. Kleinste Verletzungen in der Oberfläche können daher bereits zum Bruch führen.

Falls temperaturstabile, ggf. faserverstärkte, verwindungsarme Kunststoffe eingesetzt werden müssen, wie dies beispielsweise bei Kochfeldrahmen der Fall ist, sollte berücksichtigt werden, daß diese Kunststoffe andererseits aufgrund ihrer Zähigkeit besonders große mechanische Spannungen auf die Glaskeramikplatten übertragen.

Um das Bruchrisiko und Spannungsspitzen zu vermeiden, werden in der DE 196 15 371 A1 schrumpfaufnehmende Elemente zwischen Sprödwerkstoff und Halterahmen eingebettet. Dieses Verfahren ist jedoch aufwendig, so daß hierdurch keine kostengünstige Lösung zur Verfügung gestellt wird.

Um bei der Herstellung des Formkörpers möglichst keine Spannungen auf den Sprödwerkstoff zu übertragen, ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein Kunststoffrahmen auf den Sprödwerkstoff aufgeschrumpft wird. Dieses Verfahren ist jedoch aufwendig und benötigt Spezialwerkzeuge, die teuer in der Anschaffung sind, und die nicht flexibel eingesetzt werden können.

Des weiteren werden durch dieses Verfahren zwar die Spannungen vermieden, die bei der Herstellung des Formkörpers induziert werden. Spannungen, die aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten bei stark schwankenden Temperaturen auftreten, werden durch dieses Verfahren jedoch kaum beeinflußt. Problematisch ist außerdem auch die Toleranzfrage. So kann beim Aufschrumpfen die Paßgenauigkeit des Rahmens ungenügend sein.

In Anbetracht des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es Aufgabe, einen in einem Halterahmen aus thermoplastischem Kunststoff eingefaßten Formkörper aus Sprödwerkstoff zu schaffen, bei dem das oben beschriebene Bruchrisiko nicht, nur in einem besonders geringen Maß oder zumindest reduziertem Maß auftritt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, daß der zuvor näher bezeichnete Formkörper unter Verwendung herkömmlicher Spritzgußwerkzeuge ohne teuere Spezialvorrichtungen und ohne Zusatzmaßnahmen herstellbar sein sollte.

Gelöst werden diese Aufgaben sowie weitere Aufgaben, die zwar nicht im einzelnen wörtlich genannt wurden, die 10 sich jedoch aus der einleitenden Diskussion des Standes der Technik ohne weiteres erschließen oder wie selbstverständlich ableiten lassen, durch einen Formkörper aus Sprödwerkstoff mit allen Merkmalen des Anspruches 1.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen 15 Formkörpers sind Gegenstand der auf den unabhängigen Produktanspruch rückbezogenen Ansprüche.

In verfahrensmäßiger Hinsicht geben die Merkmale des Anspruchs 9 eine Lösung des der Erfindung im Hinblick auf die Verfahrensaspekte zugrundeliegenden Problems an. 20 Eine zweckmäßige erfindungsgemäße Verwendung wird in Anspruch 10 unter Schutz gestellt.

Dadurch, daß der thermoplastische Kunststoff einen relaxationswirksamen Anteil eines thermoplastischen Elastomeren aufweist, gelingt es, einen in einem Halterahmen aus 25 Kunststoff eingefaßten Formkörper aus Sprödwerkstoff zur Verfügung zu stellen, der keine oder nur geringe Wölbspannungen aufweist.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen werden unter anderem insbesondere folgende Vorteile erzielt:

- Die Sprödwerkstoffe können unter Verwendung herkömmlicher Werkzeuge mittels Spritzgußverfahren umspritzt werden, ohne daß hiermit ein erhöhtes Bruchrisiko des so hergestellten Formkörpers verbunden ist.
- Herstellungsbedingt liegt der Kunststoff gut am Sprödwerkstoff an, so daß diese Kombination besonders dicht abschließt.
- Durch die Modifizierung des Materials werden 40 durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten auftretende Spannungen besonders gut abgebaut,
- Der Kunststoffrahmen ist lebensmittelverträglich, fleckunempfindlich sowie kratzunempfindlich.
- Des weiteren treten keine Verfärbungen oder Farbänderungen an der Oberfläche des Rahmens bei kurzzeitigem Kontakt mit heißen Gegenständen (z. B. Töpfen) auf.
- Der Formkörper kann besonders einfach und kostengünstig hergestellt werden.

Glas, Keramik sowie Glaskeramik sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Sprödwerkstoffe.

Besondere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen 55 Formkörpers zeichnen sich dadurch aus, daß der RTI-Wert gemäß UL 746B (Relativer Temperaturindex, früher als Dauergebrauchstemperatur bezeichnet) des thermoplastischen Kunststoffs vorzugsweise größer als 120°C und besonders bevorzugt größer als 150°C ist. Die kurzzeitige 60 Temperaturbelastbarkeit, die beispielsweise infolge von heißen Töpfen auftreten kann, ist vorzugsweise größer als 200°C, besonders bevorzugt größer als 230°C und ganz besonders bevorzugt größer als 250°C.

Bevorzugte thermoplastische Kunststoffe enthalten ein 65 oder mehrere Polymere, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Polyetherimide, Polyester, Polyamide, Polyphenylensulfide oder Polyphenylensulfone, Polyamidimide,

Polyimidsulfone, Polymethacrylimide, modfizierte Polymethacrylimide, Polybismaleinimide, Polyesterimide, Polyvinylcarbazole, Polycarbonate, Polysulfone, Polybenzimidazole, Polyimide, Fluorpolymere, Polyetherketone, Polyarylsulfone und Polyethersulfone besteht.

Die erfindungsgemäßen thermoplatischen Kunststoffe können Füllstoffe enthalten, um beispielsweise deren Festigkeit zu erhöhen.

Zu den besonders bevorzugten thermoplastischen Elastomeren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, gehören thermoplastische Polyolefine, Acryl-Imid-Copolymere, Acrylatterpolymere, thermoplastische Polyesterelastomere, thermoplastische Polyurethane, Polyetheramide und Polyetherester sowie Mischungen dieser Polymere.

Bevorzugte thermoplastische Elastomere sind funktionalisiert, um die Glashaftung zu erhöhen. Der Anteil des thermoplastischen Elastomeren kann beispielsweise im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% liegen.

Unter Sprödwerkstoffe werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Stoffe verstanden, die sich durch einen geringen Ausdehnungskoeffizienten auszeichnen, der vorzugsweise kleiner oder gleich $5\times 10^{-6}/\mathrm{K}$ ist. Zu bevorzugten Sprödwerkstoffen gehören unter anderem beispielsweise anorganische Gläser, keramische Werkstoffe sowie Glaskeramiken, letztere mit einem Ausdehnungskoeffizienten typischerweise kleiner $1\times 10^{-6}/\mathrm{K}$.

Anorganische Gläser umfassen insbesondere abgekühlte Schmelzen, die beispielsweise Siliciumdioxid (SiO₂), Calciumoxid (CaO), Natriumoxid (Na₂O) mit zum Teil größeren Mengen von Bortrioxid (B₂O₃), Aluminiumoxid (Al₂O₃), Bleioxid (PbO), Magnesiumoxid (MgO), Bariumoxid (BaO), Kaliumoxid (K₂O) und andere Zusätze enthalten können.

Keramische Werkstoffe sind Erzeugnisse aus kristallinen, nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen. Sie umfassen insbesondere Werkstoffe, die hochschmelzende Oxide enthalten, wie beispielsweise Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Magnesiumoxid. Des weiteren sind aber auch nichtoxidische Keramiken bekannt, wie beispielsweise Si₃N₄, BN, AlN, SiC, die ebenfalls zur Herstellung von erfindungsgemäßen Formkörpern verwendet werden können.

Glaskeramiken sind polykristalline Festkörper, die durch Keramisierung, d. h. gesteuerte Entglasung (Kristallisation), von Gläsern hergestellt werden. Sie entstehen durch Wärmebehandlung eines geeigneten Glases, in welchem dadurch Kristalle erzeugt werden. Zur Auslösung der Kristallisation kommen auch andere Verfahren, wie beispielsweise Bestrahlung, in Frage.

Diese glaskeramischen Werkstoffe enthalten ebenso wie keramische Werkstoffe noch einen gewissen Anteil an Glasphase. Glaskeramische Gegenstände werden nach glastechnischen Verfahren geformt und besitzen nach der Wärmebehandlung die Eigenschaften und Verarbeitbarkeit spezieller Keramiken.

Thermoplastische Kunststoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie reversibel formbar sind. Erfindungsgemäß werden vorzugsweise thermoplastische Kunststoffe verwendet, die einen RTI-Wert (Relativer Temperaturindex) größer als 120°C, besonders bevorzugt größer als 150°C haben. Dieser Wert wird gemäß UL 746B bestimmt. Hierbei wird die thermische Langzeitbeständigkeit der Materialien relativ zu einem zweiten Referenzmaterial mit bekannten Leistungseigenschaften geprüft. Um die Versuche in einer praktikablen Zeitspanne durchzuführen, werden die Materialproben bei sehr viel höheren Temperaturen beschleunigt gealtert, wobei das Prüf- und das Referenzmaterial im Wärmeschrank den gleichen Versuchsbedingungen unterworfen werden.

Darüber hinaus beträgt die Temperaturbelastbarkeit kurz-

5

zeitig mehr als 200°C, besonders bevorzugt mehr als 230°C und ganz besonders bevorzugt mehr als 250°C. Diese Temperatur kann beispielsweise nach ISO 75A bestimmt werden

Des weiteren sind erfindungsgemäß Kunststoffe bevorzugt, die lebensmittelecht, lebensmittelverträglich, fleckunempfindlich sowie kratzunempfindlich sind.

Kunststoffe, die diese Eigenschaften aufweisen, können unter anderem Polyetherimide (RTI: 180°C), Polyester, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (RTI: 150°C), Poly- 10 butylenterephthalat (RTI: 140°C), Polyamide (RTI: 140°C), Polyphenylensulfide (RTI: 200°C)oder Polyphenylensulfone, Polyamidimide (RTI: 260°C (in Luft)), Polyimidsulfone (RTI: 210°C), Polymethacrylimide, modifizierte Polymethacrylimide (RTI: 180°C), Polybismaleinimide (RTI: 15 190°C), Polyesterimide (RTI: 200°C), Polyvinylcarbazole (RTI: 160°C), Polycarbonate (RTI: 140°C), Polysulfone (RTI: 150°C), Polybenzimidazole (RTI: 300°C (in Luft)), Polyimide (RTI: 260°C), Fluorpolymere, wie beispielsweise Polyfluorethylene (RTI: 250°C), Polyetherketone (RTI: 20 250°C), Polyarylsulfone (RTI: 260°C) und Polyethersulfone (RTI: 200°C) enthalten. Die in Klammern angegebenen Werte sollen dem Fachmann als Hinweis dienen, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Diese thermoplastischen Polymere können allein oder als 25 Mischung sowie als Copolymere eingesetzt werden. Copolymere sind hierbei Polymere, die zwei oder mehr monomere Bestandteile der oben genannten Polymere aufweisen. Es können Copolymere eingesetzt werden, die neben einem oder mehreren monomeren Bestandteilen weitere nicht genannte Monomere enthalten. Es kann sich hierbei sowohl um Blockcopolymere, Pfropfcopolymere als auch um statistische Copolymere handeln. Diese Copolymere sind in der Fachwelt weithin bekannt.

Die Molmassen dieser Polymere/Copolymere werden einerseits anhand der gewünschten mechanischen Eigenschaften und andererseits durch die thermoplastische Verarbeitbarkeit festgelegt. Diese Eigenschaften sind wiederum von der Verwendung des Formkörpers abhängig, so daß keine allgemeine Einschränkung hinsichtlich der Molmasse aller 40 oben genannten Polymere angegeben werden kann.

Die Herstellung dieser Polymere, Copolymere und Mischungen ist dem Fachmann bekannt, wobei die meisten dieser Thermoplasten auch kommerziell erhältlich sind.

Zur Modifikation der Kunststoffeigenschaften können 45 den Polymeren Zusatzstoffe beigefügt werden. Zu diesen Zusatzstoffen gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Haftvermittler, insbesondere Silanverbindungen, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Verwitterrungsschutzmittel und Weichmacher.

Besonders bevorzugte Zusatzstoffe sind Füllstoffe, wie beispielsweise natürliche und synthetische Calciumcarbonate, Dolomite, Calciumsulfate, Silikate wie z. B. Aluminiumsilikat, Zirkonsilikat, Talkum, Kaolin, Glimmer, Feldspat, Nephelin-Syelit, Wollastonit, aber auch Glaskugeln oder Silikatkugeln, Siliziumdioxid in Form von Sand, Quarz, Quarzit, Novaculit, Perlit, Tripoli und Diatomeenerde, Bariumsulfate, Carbide wie z. B. SiC, Sulfide (z. B. MoS₂, ZnS) oder auch Titanate wie z. B. BaTiO₃, Molybdate wie z. B. Zink-, Calcium-, Barium-, Strontiummolybdate, Phosphate wie z. B. Zink-, Calcium-, Magnesiumphosphat. Ebenfalls gut geeignet sind Metallpulver oder Metalloxide wie z. B. Al-Pulver, Silberpulver oder Aluminiumhydroxid. Auch zum Einsatz kommen Ruße, Graphitpulver, Holzmehl, synthetische Fasern (Basis Polyethylentereph-

thalat, Polyvinylalkohol), Basaltfasern, C-Fasern, Aramidfasern, Polybenzimidazolfasern, PEEK-Fasern, Polyethylenfasern, Borfasern, Keramikfasern.

Die Zusatzstoffe werden in üblicher Menge, d. h., bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, eingesetzt. Ist die Menge größer als 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, so können Eigenschaften der polymerisierbaren Masse, wie beispielsweise die Verarbeitbarkeit, gestört werden.

Thermoplastische Elastomere, auch thermoplastische Kautschuke, Elastoplaste oder Thermoelaste genannt, besitzen im Idealfall eine Kombination der Gebrauchseigenschaften von Elastomeren und den Verarbeitungseigenschaften von Thermoplasten.

Dies kann dadurch erreicht werden, daß in den entsprechenden Kunststoffen gleichzeitig weiche und elastische Segmente mit hoher Dehnbarkeit und niedriger Glasübergangstemperatur sowie harte, kristallisierbare Segmente mit geringer Dehnbarkeit, hoher Glasübergangstemperatur und Neigung zur Assoziatbildung vorliegen.

Die Weich- und Hartsegmente müssen miteinander unverträglich sein und als individuelle, sich nicht durchdringende Phasen vorliegen. Sie können Bestandteile eines einzigen Makromoleküls sein oder auch in mikroheterogener Phasenverteilung von Elastomeren in Thermoplasten oder von Thermoplasten in Weichmachern, auch Polymeren, vorliegen. Kennzeichnend für thermoplastische Elastomere sind thermolabile, reversibel spaltbare Vernetzungsstellen.

Erfindungsgemäß bevorzugte thermoplastische Elastomere sind beispielsweise Terpolymere auf Basis von Acrylaten und Methacrylaten, Copolymere, die Ethylen, Propylen, Styrol und weitere ungesättigten Monomeren, wie Maleinsäureanhydrid, enthalten, beispielsweise Styrolcopolymere auf Basis von SBS (TPE-S), stryolische thermoplastische Elastomere, Styrol-Ethylen-Butadien-Styrol-Blockcopolymer + Maeleinsäureanhydrid, hochschlagzähe Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Acryl-Imid-Copolymere, thermoplastische Polyesterelastomere, EPDM SAN, Acryl Kern/Schale-Elastomer, Blockcopolymere aus Polyalkylenether-diolen + langkettigen aliphatischen Dicarbonsäureestern mit PBT-Segmenten (TPE-E), thermoplastische Polyurethane, thermoplastische Polyetheramide und thermoplastische Polyetherester.

Bevorzugte thermoplastische Elastomere sind zur Erhöhung der Glashaftung funktionalisiert. Diese enthalten beispielsweise Reste, die von Maleinsäureanhydrid abgeleitet sind. Die Funktionalisierung kann unter anderem durch eine Polymerisation von Monomeren in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid erreicht werden. Sie kann aber auch dadurch erzielt werden, daß dieses auf ein Polymer/Copolymer aufgepfropft wird. Entsprechende Techniken sind in der Fachwelt weithin bekannt.

Die Herstellung der thermoplastischen Elastomere ist in der Fachwelt weithin bekannt. Viele dieser Elastomere sind aber auch kommerziell erhältlich, hierzu gehören unter anderem Paraloid EXL® von Rohm und Haas, welches ein Elastomer auf Basis von Butadien, Styrol und (Meth)acrylaten ist, Kraton® von Shell, welches ein Elastomer auf Basis von Styrol, Ethylen und Butadien darstellt, Cariflex® von Shell, Bergaflex® von Bergmann, Typ Sunigum® von Goodyear Chemicals Europe, Elix® von Monsanto, Hyrtel® von DuPont, Lomod® von GE Plastics, Exxelor® von Exxon, Royaltuf® von Uniroyal und Unituf® von Uniroyal.

Die thermoplastischen Elastomere sind in dem thermoplastischen Kunststoff in einer relaxationswirksamen Menge vorhanden und werden vorzugsweise so ausgewählt, daß sie mit dem Matrix-Kunststoff kompatibel sind. D. h., daß die Menge an thermoplastischen Elastomeren genügt,

um Kräfte abzubauen, die infolge von unterschiedlicher Wärmeausdehnung oder infolge von Schrumpf auftreten.

Die Relaxationsfähigkeit des Kunststoffs kann für die Zwecke der vorliegenden Erfindung gemäß DIN 53441 bestimmt werden.

Diese Relaxationsfähigkeit des Kunststoffs muß mindestens so groß sein, daß die durch Schrumpf des Kunststoffs induzierte Spannung abgebaut werden kann.

Die Menge des thermoplastischen Elastomeren ist sowohl vom ausgewählten thermoplastischen Elastomer als auch 10 vom thermoplastischen Kunststoff abhängig. Im allgemeinen liegt die Menge aber im Bereich von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Wird eine größere Menge verwendet, so kann unter Umständen die Festigkeit und die Beständigkeit des Kunststoffs den gestellten Anforderungen nicht mehr genügen. Wird eine kleinere Menge eingesetzt, so werden die Spannungen nicht mehr in einem ausreichenden Maß abgebaut, wodurch das oben beschriebene Bruchrisiko auftreten kann.

Die Menge des thermoplastischen Elastomeren kann um 20 so größer sein, je höher die Dauergebrauchstemperatur des Elastomeren ist. Falls die Dauergebrauchstemperatur beispielsweise im Bereich der Temperaturbeständigkeit des Kunststoffs der Matrix liegt, kann die Menge auch außerhalb des angegebenen Bereichs liegen. Je kleiner die Dauergebrauchstemperatur des Elastomeren, desto kleiner muß dementsprechend auch dessen Anteil sein.

Die Bestandteile des Kunststoffs können auf jede in der Fachwelt bekannte Art gemischt werden. Dies kann beispielsweise in einem Extruder geschehen, wobei ein Granulat erhalten werden kann. Die Mischung kann jedoch auch ohne Isolierung weiterverarbeitet werden.

Besonders bevorzugt wird der Formkörper jedoch durch Spritzguß angefertigt. Hierzu wird beispielsweise die Platte aus Sprödwerkstoff in eine Form gegeben. Anschließend 35 wird die flüssige Kunststoffmischung, die mindestens ein thermoplastisches Polymer sowie ein thermoplastisches Elastomer enthält, in die Form gespritzt. Danach wird der Kunststoff abgekühlt und der Formkörper entformt.

Das Spritzgußverfahren ist dem Fachmann bekannt, wobei die genauen Parameter, wie Druck, Temperatur der Formmasse sowie der Form, beispielsweise den Angaben der Hersteller entnommen werden können.

Das Spritzgußverfahren ist insbesondere auch deshalb besonders günstig, weil hierbei die Platten aus Sprödwerkstoff 45 ohne Vorbehandlung eingesetzt werden können. Unter Vorbehandlung sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise das Schleifen und/oder Polieren der Kanten sowie ein Vorspannen des Sprödwerkstoffs zur Erhöhung der Festigkeit zu verstehen. 50

Der Kunststoffrahmen kann beispielsweise aus ästhetischen Gründen zusätzlich Metallteile oder andere Verzierungen ausweisen.

Die Formkörper können insbesondere als Glaskeramikkochfelder, Platten für Grillgeräte, Mikrowellentüren, Kühlschrankeinlegeböden und Abdeckplatten für Gefriertruhen verwendet werden. Die Zusammensetzung des Kunststoffs sowie der Sprödwerkstoff kann entsprechend den speziellen Anforderungen dieser beispielhaften Anwendungsgebiete ausgewählt werden.

Weitere Ausgestaltungen sowie Vorteile der Erfindung ergeben sich anhand der Beschreibung von in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispielen.

Es zeigen:

Fig. 1 in Draufsicht eine Platte aus Sprödwerkstoff, die in 65 einen Kunststoffrahmen eingefaßt ist, der einen relaxationswirksamen Anteil eines thermoplastischen Elastomeren aufweist;

Fig. 2 in einer Querschnittdarstellung einen erfindungsgemäßen Formkörper;

Fig. 3 die Kräfte, die zwangsläufig beim Abkühlen infolge der Wärmungsausdehnungsunterschiede und dem materialabhängigen Schrumpfverhalten resultieren;

Fig. 4 das Relaxationsverhalten von verschiedenen Kunststoffen.

Der plattenförmige Formkörper nach Fig. 1 ist ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel für einen flächigen Formkörper. Es können auch Formkörper aus Sprödwerkstoff mit anderer Gestalt Anwendung finden. Der plattenförmige Formkörper nach Fig. 1 muß nicht zwangsläufig durchgehend eben ausgebildet sein. Er kann z. B. auch gebogen oder abgekantet ausgebildet sein.

In Fig. 2 ist ein Schnitt von Fig. 1 gezeigt, in dem zu sehen ist, daß der Kunststoffrahmen (2) die Glaskeramikplatte (1) sowohl oberhalb als auch unterhalb des Rahmens umschließen kann. Dieses vollständige Abdecken der Kanten ist für manche Anwendungen nicht zwangsläufig notwendig. Es ist aber in vielen Fällen bevorzugt, weil hierdurch Zerstörungen an den Kanten, wie beispielsweise Risse, vermieden werden, die zum Bruch des Formkörpers führen können.

Die oben beschriebenen Kräfte in Plattenebene, die mit einem erhöhten Bruchrisiko einhergehen, sind in Fig. 3 beispielhaft dargestellt. Die Kraftkomponente (3) des Rahmens wirkt insbesondere im Eckbereich und kann zum Bruch des Rahmens führen. Andererseits führen die Wärmeausdehnungsunterschiede und das materialabhängige Schrumpfverhalten des Kunststoffs zu Kräften in der Glaskeramik (4), die eine Wölbspannung verursachen und zum Bruch des Sprödwerkstoffs führen können.

Kräfte, die senkrecht zu dieser Ebene wirken, werden zwar ebenfalls vom erfindungsgemäßen Kunststoffrahmen abgebaut, sind aber sehr vom Rahmendesign abhängig und können deshalb kaum in allgemeiner Form dargestellt werden.

All diese Kräfte werden von dem thermoplastischen Elastomeren, das im Kunststoff erfindungsgemäß enthalten ist, aufgenommen, so daß ein Bruch der Glasplatte oder des Rahmens vermieden werden kann.

Die Fig. 4 beschreibt den Spannungsverlauf im Rahmen nach dem Entformen aus dem Werkzeug für unterschiedlich relaxierfähige Thermoplaste. Im Diagramm ist die Zugspannung σ im Kunststoffrahmen in Abhängigkeit von der Zeit taufgetragen.

Nach der Entnahme aus dem Werkzeug erhöht sich die Spannung, bis der Rahmen Raumtemperatur angenommen hat (Zeitpunkt t_1), wobei die Anfangsspannung σ_0 auf das Abkühlen des Kunststoffs von der Schmelztemperatur auf die Werkzeugtemperatur bzw. auf das Erstarren des Kunststoffs zurückzuführen ist.

Ein Werkstoff, der keinerlei Relaxation aufweist, zeigt einen Kurvenverlauf gemäß Kurve 1. Aufgrund ihres Kriechverhaltens haben Kunststoffe aber eine geringe Relaxation, die bei höheren Temperaturen verstärkt wird (Kurve 2 bzw. 3). Kritisch ist hierbei jedoch, daß die zulässige Langzeit-Bruchspannung σ_{max} dauerhaft überschritten wird, so daß irgendwann der Rahmen, insbesondere durch äußere mechanische Einwirkung oder durch extremes Abkühlen (z. B. beim Transport), bricht.

Ein Kunststoffrahmen gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt einen Spannungsverlauf entsprechend der Kurve 4. Zunächst steigt die Spannung kurzzeitig infolge der Abkühlung an. Parallel hierzu beginnt aber der Kunststoff aufgrund der beigemischten Elastomere zu relaxieren. Dementsprechend wird die auftretende maximale Spannung erniedrigt und die maximal zulässige Langzeit-Bruchspannung

nach der Zeit t₂ (für die meisten Kunststoffe ca. 1 Stunde) unterschritten.

Die zulässige Langzeit-Bruchspannung σ_{max} ist keine absolute Größe, sondern hängt beispielsweise von dem eingesetzten Thermoplast ab. Wesentlich ist jedoch, daß erfindungsgemäße Formkörper, insbesondere z. B. Glaskeramik-Kochflächen sowohl nach dem Spritzgießen als auch nach Erwärmungs-/Abkühlungs-Zyklen den Federhammertest gemäß EN 60335-1 besteht. Hierbei werden je 3 Schläge à 0,5 Nm mit dem Federhammer auf den Kunststoffrahmen 10 gegeben, wobei weder der Kunststoffrahmen noch die Kochfläche Beschädigungen, wie beispielsweise Risse, aufweisen dürfen.

Der wirksame Anteil an thermoplastischen Elastomeren stellt des weiteren sicher, daß beim Umspritzen oder bei Erwärmungs-/Abkühlungs-Zyklen die Ebenheit der Kochfläche erhalten bleibt, so daß nur sehr geringe Abweichungen vom Idealzustand auftreten. Bei einer typischen Kantenlänge von 500×600 mm (Dicke von 0,4 cm) sollte die Abweichung nach dem Spritzgießen im allgemeinen kleiner als 20 0,1% von der Plattendiagonale sein.

Die erfindungsgemäßen Formkörper haben ausgezeichnete Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten. Beispielsweise bestehen Kochflächen aus Glaskeramik, die erfindungsgemäß in einen Halterahmen aus thermoplastischen 25 Kunststoff eingefaßt sind, aufgrund ihrer hohen mechanischen Festigkeit problemlos den "Mold Stress-Relief Distortion Test gemäß UL 746C, den Kugelfalltest gemäß UL 858, den Topffalltest gemäß EN 60335-2-6 oder die Kugeldruckprüfung gemäß EN 60335-1, Abschnitt 30.6.

Des weiteren haben die Formkörper ausgezeichnete Oberflächeneigenschaften. Die sich insbesondere durch eine hohe Kratzfestigkeit gemäß DIN 53799 und eine hohe Abriebfestigkeit gemäß ASTM D1044 bestimmen lassen. Die Oberflächen sind gegen Verschmutzung, insbesondere auch 35 bei Wärme, unempfindlich und gegen chemische Reinigungsmittel beständig.

Die Formkörper der vorliegenden Erfindung bestehen des weiteren die Brennbarkeitsversuche gemäß UL-94 und ISO 4589.

Der Kunststoffrahmen liegt besonders dicht am Keramikkörper an, wobei diese Eigenschaft auch nach einer Erwärmung/Abkühlung erhalten bleibt.

Des weiteren genügen die erfindungsgemäßen Formkörper in überragender Weise den Gebrauchseigenschaften, wie 45 diese beispielsweise in den Normen DIN 44546, DIN 44547 und DIN 44548 festgelegt sind.

Patentansprüche

- 1. Formkörper aus Sprödwerkstoff, der in einem Halterahmen aus thermoplastischem Kunststoff eingefaßt ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß der thermoplastische Kunststoff einen relaxationswirksamen Anteil eines thermoplastischen Elastomeren aufweist.
- 2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sprödwerkstoff im wesentlichen aus Glas, Keramik oder Glaskeramik besteht.
- 3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der RTI-Wert des thermoplastischen 60 Kunststoffs größer als 120°C und die kurzzeitige Temperaturbelastbarkeit größer als 200°C ist.
- 4. Formkörper nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff ein oder mehrere Polymere enthält, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Polyetherimide, Polyester, Polyamide, Polyphenylensulfide oder Polyphenylensulfone, Polyamidimide,

Polyimidsulfone, Polymethacrylimide, modfizierte Polymethacrylimide, Polybismaleinimide, Polyesterimide, Polyvinylcarbazole, Polycarbonate, Polysulfone, Polybenzimidazole, Polyimide, Fluorpolymere, Polyetherketone, Polyarylsulfone und Polyethersulfone besteht.

- Formkörper nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff einen oder mehrere Füllstoffe enthält.
- Formkörper nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Elastomer zur Erhöhung der Glashaftung funktionalisiert ist.
- 7. Formkörper nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des thermoplastischen Elastomeren im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% liegt.
- 8. Formkörper nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Elastomer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus thermoplastische Polyolefine, Acryl-Imid-Copolymere, Acrylatterpolymere, thermoplastische Polyesterelastomere, Acrylat-Terpolymere, thermoplastische Polyurethane, Polyetheramide und Polyetherester sowie Mischungen dieser Polymere.
- 9. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Halterahmen durch Spritzguß auf den Sprödwerkstoff aufgebracht wird.
- Verwendung des Formkörpers gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüchen als Kochfläche.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

50

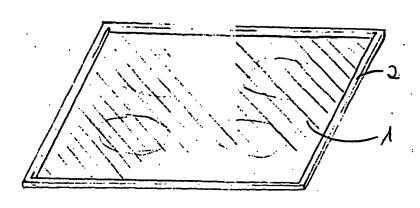


Fig.1

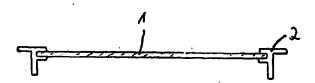
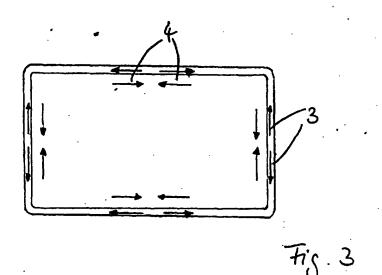


Fig. 2



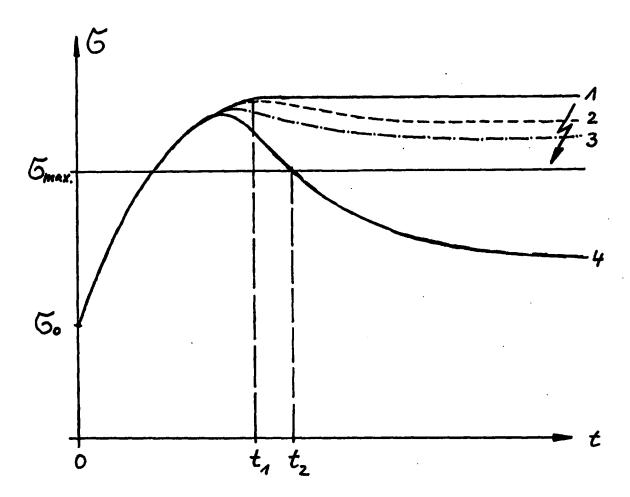


Fig. 4